

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239414

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

C08F 4/642

C08F 10/02

(21)Application number : 07-044523

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.1995

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI

## (54) PRODUCTION OF ETHYLENIC WAX

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce a low-mol.-wt. ethylenic wax by polymerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising a Zr compd., etc., having a ligand having a cyclopentadienyl structure, a compd. which reacts with the foregoing compd. to form an ion pair, and an organoaluminum compd.

CONSTITUTION: An ethylene (co)polymer having an intrinsic viscosity of 0.40dl/g or lower is produced by (co)polymerizing ethylene alone or together with a 3C or higher  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst comprising a group-IV transition metal compd. (A) having a ligand having a cyclopentadienyl structure, a compd. (B) which reacts with compd. A to form an ion pair, and an organoaluminum compd. (C). Pref. the (co)polymn. is carried out at 100° C or higher for an average dwelling time of 1hr or lower. The metal of compd. A is Ti, Zr, or Hf, Zr being pref. At least one ligand (group) of compd. A is an optionally substd. cyclopentadienyl group, an alkyl-substd. one being pref. Compd. B is a Lewis acid, etc., a boron-contg. Lewis acid being pref. The polymn. is conducted pref. in a hydrocarbon solvent at a concn. of the catalyst metal of 10-7-100-3g-atom/l.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-13215 of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239414

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
10/02	M J F		10/02	M J F

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平7-44523

(22)出願日 平成7年(1995)3月3日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 筒井 俊之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

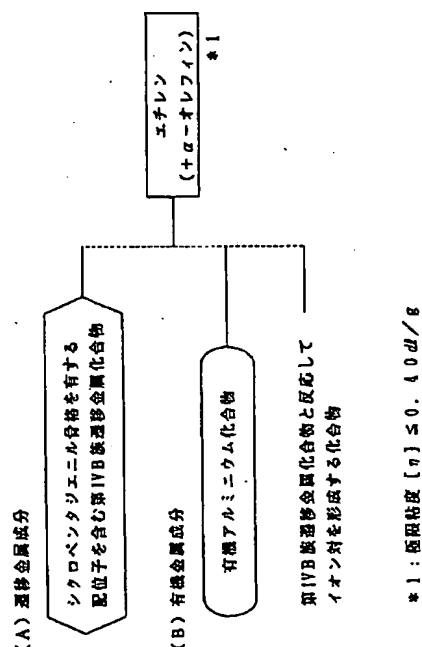
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 エチレン系ワックスの製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物と、 (B) 前記 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と、 (C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを (共) 重合させて、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.40 \text{ dl/g}$  以下のエチレン系重合体を形成させるエチレン系ワックスの製造方法。重合温度が  $100^\circ\text{C}$  以上である上記エチレン系ワックスの製造方法。平均滞留時間が1時間以下である上記エチレン系ワックスの製造方法。

【効果】 分子量分布が狭いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することができる。重合温度を  $100^\circ\text{C}$  以上にすると、除熱装置を小型化することができ、設備費を削減できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物と、(B) 前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、(C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が0.40 dl/g以下であるエチレン(共)重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法。

【請求項2】 重合温度が100℃以上である請求項1に記載のエチレン系ワックスの製造方法。

【請求項3】 平均滞留時間が1時間以下である請求項1または2に記載のエチレン系ワックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、エチレン系ワックスの製造方法に関し、さらに詳しくは、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを高い生産性で製造するエチレン系ワックスの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 ポリエチレンワックスなどのオレフィン系低分子量重合体は、たとえば顔料分散剤、樹脂加工助剤、印刷インキ用添加剤、塗料用添加剤、ゴム加工助剤、繊維処理剤などの用途に用いられている。また、オレフィン系低分子量重合体は、トナー用離型剤にも用いられている。近年、省エネルギー化の観点から低温定着トナーが求められており、低温での離型性のよいワックス、すなわち同一組成、同一分子量であっても、融点の低いワックスの出現が望まれている。

【0003】 ところでこのようなオレフィン系低分子量重合体を製造する方法としては、従来から工業的には通常チタン系触媒が使用されている。しかし、この触媒系では触媒単位量当たりの低分子量重合体の収量は大きく、高活性であるという利点はあるが、重合系内の気相の水素分圧を大きく維持することが必要であり、その結果、アルカンの副生が多いという欠点があった。さらには、得られた低分子量重合体の分子量分布が広く、とくに分子量が1000以下の低分子量重合体においては、ベタつきが大きいため、低分子量部を除去しなければ

上記の用途には使用することが困難であった。

【0004】 これらの欠点を改善する方法として、特開昭59-210905号公報にはバナジウム系触媒による低分子量重合体を製造する方法が提案されている。この公報にはチタン系触媒に比べ、低水素分圧下で分子量分布の狭い低分子量重合体を製造できることが記載されているが、分子量分布などが必ずしも充分ではなかった。

【0005】 また、本願出願人は、特開昭60-78462号において、(A) 周期律表のIVb族、Vb族及びVI

b族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物、(B) アルミノオキサンからなるメタロセン系触媒の存在下に、エチレンを重合させるかまたはエチレンを $\alpha$ -オレフィンとを重合させるエチレン系ワックスの製造方法を提案している。この方法によると、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを製造することが可能であるが、さらに生産性に優れたエチレン系ワックスの製造方法が望まれている。

【0006】 さらに、特開平1-203410号公報、特開平6-49129号公報などには、メタロセンとアルミノオキサンとからなるメタロセン系触媒を用いてエチレン系ワックスを製造することが記載されているが、これらの方法も生産性が必ずしも充分ではない。重合温度を高くすると、重合熱の除熱が容易になり、生産性を向上させることができるが、触媒単位重量当りの低分子量重合体の収量が低下するという問題があった。

【0007】 本発明者らは、上記のような従来技術における問題点に鑑み鋭意検討した結果、特定のメタロセン系触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させると、高い生産性で分子量分布の狭いエチレン系ワックスが得られることを見出した。また、100℃以上の温度で上記(共)重合を行うとさらに高い生産性で分子量分布が狭く、融点が高いエチレン系ワックスが得られることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0008】

【発明の目的】 本発明は、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを得るとともに、このようなエチレン系ワックスを効率よく製造する方法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン系ワックスの製造方法は、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物と、(B) 前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、(C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が0.40 dl/g以下であるエチレン(共)重合体を形成させることを特徴としている。

【0010】 本発明では、前記重合または共重合における重合温度が100℃以上であることが好ましい。また、前記重合または共重合における平均滞留時間が1時間以下であることが好ましい。

【0011】 本発明では、特に前記重合または共重合における重合温度が100℃以上であり、かつ平均滞留時間が1時間以下であることが好ましい。

## 【0012】

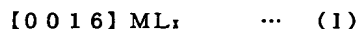
【発明の具体的説明】 以下、本発明に係るエチレン系ワ

ックスの製造方法について具体的に説明する。

【0013】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0014】本発明に係るエチレン系ワックスの製造方法は、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物と、(B) 前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、(C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させてエチレン(共)重合体を形成させている。

【0015】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。オレフィン重合用触媒を形成する(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物としては、下記式(1)で表される化合物を例示することができる。



式中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

【0017】Lは、遷移金属に配位する配位子(基)であり、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_2R$ (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基である。)または水素原子である。

【0018】xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基;メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基;インデニル基;4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基;フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0019】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好まし

い。上記一般式(1)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基;ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基;イソプロピリデンなどのアルキリデン基;シリレン基;ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、2個以上のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、同一であることが好ましい。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、下記のようなものが挙げられる。炭素数が1~12の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;フェニル基、トリル基などのアリール基;ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が例示される。

【0021】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示される。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

【0022】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。 $-SO_2R$ で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【0023】上記一般式(1)で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(1')で表される。



(式中、Mは、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、 $R^1$ は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_2R$ または水素原子である。)

本発明では上記一般式(1')において $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えば $R^1$ および $R^2$ がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。この場合、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 $R^3$ および $R^4$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_2R$ または水素原子である。

【0024】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）

ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリ

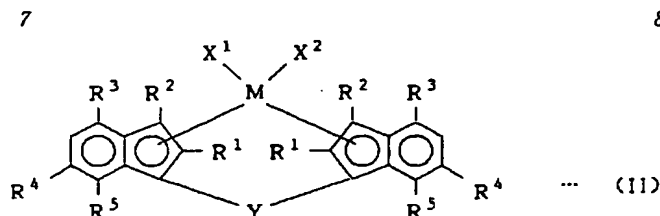
ドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

【0025】なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0026】また、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。さらに、下記一般式 (II)、(III) および (IV) で示される第1VB族遷移金属化合物を例示することができる。

【0027】

【化1】



【0028】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R¹ および R² は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、

プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどのアリール基などが挙げられ、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、

前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられ、ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのケイ素含有基が挙げられ、酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、および

メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼン

スルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

【0029】これらのうち R¹ は、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。R² は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0030】R³、R⁴ および R⁵ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられる。これらのアルキル基は、ハロゲン原子またはケイ素含有基で置換されていてもよい。

【0031】これらのうち R³ は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。R⁴ は、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。X¹ および X² は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、具体的には、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基およびイオウ含有基を例示することができる。

【0032】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR'、-P(R')、-P(O)(R')、-BR'、または-AlR'、ただし、R' は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20

の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基)を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリーラルアルキレン基などの炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレン、アリーラルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリーラルジシリル、アリーラルジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などが挙げられる。

【0033】また、R'は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基である。これらのうちYは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレンまたはアリーラルシリレンであることがより好ましい。

【0034】以下に上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルイン

デニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデ

ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*i*-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*n*-ブチル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*n*-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*p*-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*p*-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } \*  
 10

\*ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (*p*-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,6-ジ-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなど。  
 20

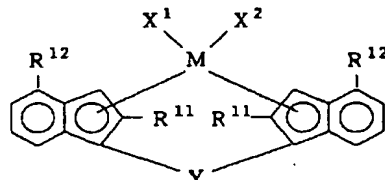
【0035】 これらの中で、4位に*i*-プロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。本発明では、通常前記一般式 (I) で表される第IVB族遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0036】 上記のような一般式 (II) で表される第IVB族遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0037】 次に、一般式 (III) で表される第IVB族遷移金属化合物について説明する。

【0038】

【化2】



... (III)

【0039】 式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹¹は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基であり、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブ

チル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、ビニル、プロベニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0040】 これらのうちインデニル基に結合した炭素が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1



～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0041】 $R^{12}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6～16のアリール基であり、炭素原子数が6～16のアリール基としては、フェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリルであることが好ましい。

【0042】このアリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、有機シリル基で置換されていてもよい。ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、前記一般式(II)と同様の原子または基が挙げられ、有機シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0043】 $X^1$  および  $X^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II)の定義と同様である。 $Y$ は、前記一般式(II)の定義と同様である。

【0044】以下に上記一般式(III)で表される第IV B族遷移金属化合物の具体的な例を示す。 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $\beta$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -フルオロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $m$ -クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $o$ -クロロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $o, p$ -ジクロロフェニル)フェニルインデニル)} ジル

コニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -プロモフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -トリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $m$ -トリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $o$ -トリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $o, o'$ -ジメチルフェニル)-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -エチルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ - $i$ -プロピルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -ベンジルフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -ビフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $m$ -ビフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $p$ -トリメチルシリレンフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-( $m$ -トリメチルシリレンフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジエチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジ( $i$ -プロピル)シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジ( $n$ -ブチル)シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジ( $p$ -トリル)シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジ( $p$ -クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -メチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -エチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、 $rac$ -ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジ

16

40

チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(2-プロモフェニ  
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(3-プロモフェニ  
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-プロモフェニ  
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ピフェニル)  
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
チルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-トリメチルシ  
リルフエニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-  
フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-  
ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(α-ナフ  
チル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ  
メチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(β-ナフチ  
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
チルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(2-メチル-1-  
ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、ra  
c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(5-ア  
セナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、  
rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(9-  
アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-  
(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジク  
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル  
-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、r  
ac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(α-  
ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、ra  
c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(β-ナ  
フチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-  
ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル-4-(8-メチ  
ル-9-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル-4-  
(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジク  
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピル-  
4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジ  
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピ  
ル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウ  
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブ  
チル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-  
(α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-  
(β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ  
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(2-  
メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジク  
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-  
(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジク  
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-  
(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジ

クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-( $\beta$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス

ス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

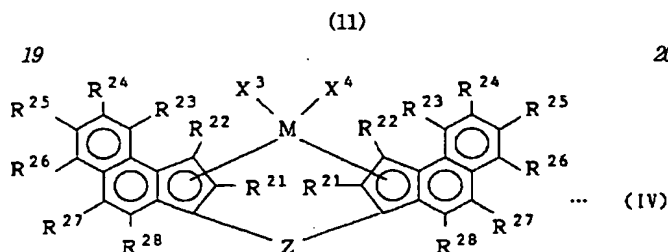
【0045】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、通常前記一般式 (III) で表される第IVB族遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0046】このような前記一般式 (III) で表される第IVB族遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0047】次に、一般式 (IV) で表される第IVB族遷移金属化合物について説明する。一般式 (IV) で表される第IVB族遷移金属化合物は、EP-549900号およびカナダ-2084017号に記載された化合物である。

【0048】

【化3】



【0049】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>21</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは、塩素原子または臭素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルキル基、炭素原子数が1~10のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、-NR<sub>2</sub>、-SR、-OSiR<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>または-PR<sub>2</sub>基〔ただし、Rは、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルキル基、または炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基〕である。

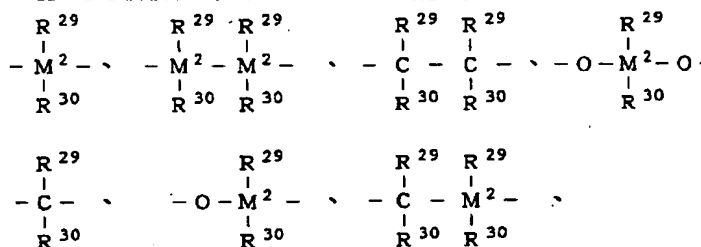
【0050】R<sup>22</sup>~R<sup>28</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、前記R<sup>21</sup>と同様の原子または基であり、これらのR<sup>22</sup>~R<sup>28</sup>で示される基のうち隣接する少なくとも\*

\* 2個の基は、それらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。

【0051】X<sup>3</sup> およびX<sup>4</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数が1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数が2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素原子数が8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子である。Zは、

【0052】

【化4】



【0053】=BR<sup>29</sup>、=AlR<sup>29</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>29</sup>、=CO、=PR<sup>29</sup>または=P(O)R<sup>29</sup>である。ただし、R<sup>29</sup>およびR<sup>30</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルキル基、特にメチル基、炭素原子数が1~10のフルオロアルキル基、好ましくはCF<sub>3</sub>基、炭素原子数が6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数が6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数が1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素原子数が2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数が7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数が8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基炭素原子数が7~40、7~12のアルキルアリール基である。

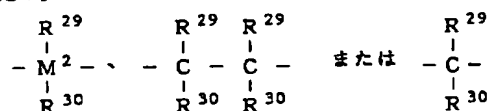
【0054】またR<sup>29</sup>とR<sup>30</sup>とは、それぞれそれらの結合する原子とともに環を形成してもよい。M<sup>2</sup>は、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0055】ここで、上述のアルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、そしてハロゲン（ハロゲン化）はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特にフッ素原子または塩素原子である。

【0056】前記一般式(IV)で表される化合物のなかでは、Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R<sup>21</sup>は、互いに同じであり、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、R<sup>22</sup>~R<sup>28</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1~4のアルキル基であり、X<sup>3</sup> およびX<sup>4</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~3のアルキル基またはハロゲン原子であり、Zは、

【0057】

【化5】



50 【0058】(式中、M<sup>2</sup>はケイ素であり、R<sup>29</sup>および

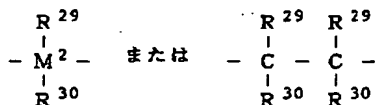
21

R<sup>30</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~4 のアルキル基または炭素原子数が 6~10 のアリール基である) である化合物が好ましく、置換基 R<sup>22</sup> および R<sup>28</sup> は、水素原子であり、R<sup>23</sup>~R<sup>27</sup> は、炭素原子数が 1~4 のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

【0059】さらに、前記一般式 (IV) で表される化合物のなかでは、M は、ジルコニウムであり、R<sup>21</sup> は、互いに同一で炭素原子数が 1~4 のアルキル基であり、R<sup>22</sup> および R<sup>28</sup> は、水素原子であり、R<sup>23</sup>~R<sup>27</sup> は、同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~4 のアルキル基または水素原子であり、X<sup>3</sup> および X<sup>4</sup> は、いずれも塩素原子であり、Z は、

【0060】

【化 6】

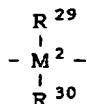


【0061】(式中、M<sup>2</sup> は、ケイ素であり、R<sup>29</sup> および R<sup>30</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~4 のアルキル基または炭素原子数が 6~10 のアリール基である) である化合物が好ましい。

【0062】特に、前記一般式 (IV) で表される化合物のなかでは、M は、ジルコニウムであり、R<sup>21</sup> は、メチル基であり、R<sup>22</sup>~R<sup>28</sup> は、水素原子であり、X<sup>3</sup> および X<sup>4</sup> は、塩素原子であり、Z は、

【0063】

【化 7】



【0064】(式中、M<sup>2</sup> は、ケイ素であり、R<sup>29</sup> および R<sup>30</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはフェニル基ある) である化合物が好ましい。

【0065】以下に上記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレンビス {1- (4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2-メチル-4,5-アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイルビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジ

22

クロリド、rac-1,2-ブタンジイルビス {1- (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2,3,6-トリメチル-4,5-アセナフトインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0066】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、上記したような第 IVB 族遷移金属化合物は、2 種以上組み合わせて用いることもできる。

【0067】オレフィン重合用触媒を形成する (B) 前記第 IVB 族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平 1-501950 号公報、特表平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US-547718 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0068】ルイス酸としては Mg 含有ルイス酸、Al 含有ルイス酸、B 含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうち B 含有ルイス酸が好ましい。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式で表される化合物が例示できる。

【0069】BR<sup>p</sup> R<sup>q</sup> R<sup>r</sup>

(式中、R<sup>p</sup>、R<sup>q</sup> および R<sup>r</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリフルオロオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンが特に好ましい。

【0070】本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記第 IVB 族遷移金属化合物 (A) と反応することにより第 IVB 族遷移金属化合物 (A) をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的高高で遷移金属カチオン種を安定化させるも

のが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0071】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ（n-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0072】本発明ではホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

【0073】また以下のような化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ（n-ブチル）アンモニウムであるがこれに限定されない。）

アニオンの塩、例えばビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕

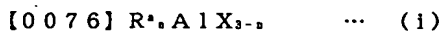
ウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレートなど；さらにボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げることができる。これらの化合物はルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

【0074】ボランおよびカルボラン錯化合物およびカルボランアニオンの塩、例えばデカボラン（14）、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（13）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなど；カルボランおよびカルボランの塩、例えば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに以下のような化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ（n-ブチル）アンモニウムであるがこれに限定されない。）

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、例えばトリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルテート（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）フェレート（鉄酸

塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) キュプレート (銅酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げられる。

【0075】上記のような前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は、2種以上混合して用いることができる。オレフィン重合用触媒を形成する(C)有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式(i)で示すことができる。



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記式(i)において、 $R^a$  は炭素原子数が1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0077】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、

トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソブレンアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0078】また有機アルミニウム化合物(C)として、下記の式(ii)で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^a$  は上記と同様であり、Yは $-OR^b$  基、 $-OSiR^c$  基、 $-OAlR^d$  基、 $-NR^e$  基、 $-SiR^f$  基または $-N(R^g)AlR^h$  基であり、nは1~2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  および $R^h$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^e$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$  および $R^g$  はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(1)  $R^a \cdot Al(OR^b)_3$  で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(2)  $R^a \cdot Al(OSiR^c)_3$  で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_3)$  など。

(3)  $R^a \cdot Al(OAlR^d)_3$  で表わされる化合物、たとえば $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$  など。

(4)  $R^a \cdot Al(NR^e)_3$  で表わされる化合物、たとえば $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$  など。

(5)  $R^a \cdot Al(SiR^f)_3$  で表わされる化合物、たとえば $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)$  など。

ど。

【0079】本発明では、これらのうちでも $R^1_3Al$ 、 $R^1_2Al(OR^2)_1$ 、 $R^1_2Al(OAlR^2)_2$ 、 $R^1_3Al(OAlR^2)_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができる。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0080】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような第IVB族遷移金属化合物(A)、前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)、および有機アルミニウム化合物(C)とから形成される。このようなオレフィン重合用触媒は、高い重合活性で分子量分布の狭いエチレン(共)重合体を製造することができる。また、重合活性が高いため滞留時間を短くすることができる。

【0081】図1に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させて低分子量エチレン(共)重合体であるエチレン系ワックスを製造する。

【0082】ここで炭素原子数が3以上のオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンを挙げる事ができる。これらの炭素原子数が3以上のオレフィンは2種以上用いることもできる。

【0083】重合反応における重合原料オレフィン中のエチレン含有量は、通常60~100モル%、好ましくは70~100モル%の範囲であり、炭素原子数が3以上のオレフィンの含有量は、通常0~40モル%、好ましくは0~30モル%の範囲である。

【0084】本発明では、重合反応は炭化水素媒体中で実施される。このような炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などを挙げる事ができる。さらに、重合に用いるオレフィンを併用することもできる。

【0085】本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に重合を行うが、この際には、上記第IVB族遷移金属化合物(A)は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常、 $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ グラム原子/リットル、好ましくは $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子/リットルの範囲の量で用いられる。

【0086】前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は、第IVB族遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子1モルに対して、通常、約1~50モル、好ましくは1~20モルとなるような量で用いられる。

【0087】また、有機アルミニウム化合物(C)は、第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)1モルに対して、通常、約1~500モル、好ましくは約1~300モルとなるような量で用いられる。

【0088】本発明では、エチレンの重合、またはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとの共重合は、通常100℃以上、好ましくは100~250℃、より好ましくは120~250℃、特に好ましくは130~200℃の範囲で行われる。

【0089】重合温度を上記のような範囲内にすると、重合系の除熱が容易であり、除熱装置を小型化することができる。また、同一の除熱装置では、除熱効率が上がるので生産性を向上させることができる。さらに、高温で重合を行うためポリマー濃度を高くしても、溶液粘度があまり高くなり攪拌動力も低減でき、高濃度で重合することができるため生産性が向上する。

【0090】通常エチレンを(共)重合する場合には、重合温度を安定させるために溶媒などを循環して除熱が行われている。ここで用いられる除熱装置では、一般に、除熱量が同じであれば重合温度が高い程伝熱面積を小さくすることができ、その効果は、冷却媒体等の条件の選択によって変化するが、たとえば冷却水を用いて単純な向流型の熱交換器を用いたときに、重合温度が100℃である場合には、重合温度が70℃である場合に比べて、必要伝熱面積を約2分の1にすることも可能となる。このように重合温度を高くすると、必要伝熱面積を小さくすることができ、除熱装置を小型化することができるため、設備費を削減することができる。

【0091】平均滞留時間(重合時間)は、1時間以下、好ましくは40分以下、より好ましくは30分以下、好ましくは5~20分である。重合圧力は、通常大気圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは大気圧~50kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは大気圧~40kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0092】得られるエチレン系ワックスの分子量は、重合反応系に供給する水素量および/または重合温度により調節することができる。重合反応系に供給される水素量は、エチレンに対する水素のモル比として、通常0.01~2、好ましくは0.05~1の範囲である。

【0093】本発明では、重合反応が終了した重合反応混合物を、常法によって処理することによりエチレン系ワックスが得られる。このようにして得られるエチレン系ワックスは、エチレンの単独重合体、またはエチレンとオレフィンとの共重合体であり、その135℃デカリ



ン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.40\text{dl/g}$ 以下、好ましくは $0.005\sim 0.40\text{dl/g}$ 、より好ましくは $0.005\sim 0.35\text{dl/g}$ 、特に好ましくは $0.01\sim 0.30\text{dl/g}$ の範囲である。この、エチレン系ワックス中の、エチレン成分単位の含有率は、 $80\sim 100\text{mol}\%$ 、好ましくは $85\sim 100\text{mol}\%$ 、より好ましくは $90\sim 100\text{mol}\%$ の範囲であり、炭素原子数が3以上のオレフィン成分単位の含有率は、 $0\sim 20\text{mol}\%$ 、好ましくは $0\sim 15\text{mol}\%$ 、より好ましくは $0\sim 10\text{mol}\%$ の範囲である。

【0094】また、エチレン系ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )は、通常3以下、好ましくは2.5以下であり、融点は、 $132^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $130\sim 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $128\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0095】

【発明の効果】本発明は、分子量分布が狭いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することができる。

【0096】また、重合温度を $100^\circ\text{C}$ 以上にすると、分子量分布が狭く、融点が低いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することができる。さらに、除熱装置を小型化することができ、設備費を削減できるとともに、滞留時間を短くすることができる。

【0097】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0098】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、水素を $2\text{kg/cm}^2\text{-G}$ となるまで導入した。次いで、系内の温度を $130^\circ\text{C}$ に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002ミリモルおよびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.001ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を $30\text{kg/cm}^2\text{-G}$ に保ち、 $140^\circ\text{C}$ で15分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、 $80^\circ\text{C}$ で減圧下で一晩乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が $0.15\text{dl/g}$ であり、 $M_w/M_n$ が2.05であり、融点が $120.5^\circ\text{C}$ であるエチレン重合体44.9gを得た。結果を表1に示す。

【0099】

【実施例2～8】第IVB族遷移金属化合物〔成分

(A)〕、第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物〔成分(B)〕および有機アルミニウム化合物〔成分(C)〕の種類および量、ならびに重合条件を表1に示すようにした以外は実施例1と同様にしてエチレン重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0100】

【実施例9】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン800mlおよび4-メチル-1-ペンテン200mlを装入し、水素を $8\text{kg/cm}^2\text{-G}$ となるまで導入した。次いで、系内の温度を $130^\circ\text{C}$ に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002ミリモルおよびエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.001ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を $30\text{kg/cm}^2\text{-G}$ に保ち、 $140^\circ\text{C}$ で15分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、 $80^\circ\text{C}$ で減圧下で一晩乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が $0.13\text{dl/g}$ であり、 $M_w/M_n$ が2.11であり、融点が $108^\circ\text{C}$ であり、エチレン含量が96.4mol%であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体54.8gを得た。結果を表1に示す。

【0101】

【比較例1】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、水素を $5\text{kg/cm}^2\text{-G}$ となるまで導入した。次いで、系内の温度を $130^\circ\text{C}$ に昇温した後、メチルアルミノキサン(MAO)2ミリモル、およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.001ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を $30\text{kg/cm}^2\text{-G}$ に保ち、 $140^\circ\text{C}$ で40分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、 $80^\circ\text{C}$ で減圧下で一晩乾燥した。結果を表2に示す。

【0102】

【比較例2】ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに代えてエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドを用い、第IVB族遷移金属化合物の使用量、メチルアルミノキサンの使用量を表2に示すように変えた以外は比較例1と同様にしてエチレ

ン系ワックスを製造した。結果を表2に示す。

\*【表1】

【0103】

\*  
表 1

	成分(A)		成分(B)		成分(C)		水素圧 *1	重合 温度 ℃	重合 時間 分	収 量 g	[η] dl/g	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	融 点 ℃	重合活性 *2
	種類	量 mmol	種類	量 mmol	種類	量 mmol								
実施例 1	a	0.001	I	0.002	TIBA	0.5	2	140	15	44.9	0.15	2.05	120.5	44,900
実施例 2	a	0.001	I	0.002	TMA	0.25	2	140	15	39.1	0.08	1.95	—	39,100
実施例 3	a	0.001	II	0.002	TIBA	0.5	2	140	15	35.2	0.13	2.02	—	35,200
実施例 4	b	0.001	I	0.002	TIBA	0.5	2	160	15	22.1	0.19	2.19	122.9	22,100
実施例 5	b	0.001	I	0.002	TIBA	0.5	8	140	15	71.9	0.32	2.13	—	71,900
実施例 6	b	0.001	I	0.002	TIBA	0.5	10	140	15	55.3	0.09	2.08	—	55,300
実施例 7	b	0.001	I	0.002	TMA	0.25	5	140	15	47.9	0.18	2.10	—	47,900
実施例 8	b	0.001	I	0.002	DIBA-H	0.5	5	140	15	45.0	0.17	2.01	—	45,000
実施例 9	a	0.001	I	0.002	TIBA	0.5	8	140	15	54.8	0.13	2.11	108	54,800

a: ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

b: エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド

I: トリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

II: N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

TIBA: トリイソブチルアルミニウム TMA: トリメチルアルミニウム DIBA-H: ジイソブチルアルミニウムハイドライド

\*1: kg/cm<sup>2</sup>-G

\*2: g/mmol-Zr

【0104】

※ ※【表2】

表 2

	成分(A)		MAO 量 mmol	成分(C)		水素圧 *1	重合 温度 ℃	重合 時間 分	収 量 g	[η] dl/g	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	融 点 ℃	重合活性 *2
	種類	量 mmol		種類	量 mmol								
比較例 1	a	0.01	2	TIBA	1	5	140	30	29.0	0.07	2.26	—	2,900
比較例 2	b	0.005	1	TIBA	1	5	140	30	21.1	0.17	3.13	123.5	4,220

a: ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

b: エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

\*1: kg/cm<sup>2</sup>-G

\*2: g/mmol-Zr

【図面の簡単な説明】

製工程を示す説明図である。

【図1】 本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調

【図1】

## (A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する  
配位子を含む第IVB族遷移金属化合物

## (B) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

第IVB族遷移金属化合物と反応して  
イオン対を形成する化合物

エチレン  
(+  $\alpha$ -オレフィン)

\* 1

\* 1 : 極限粘度  $[\eta] \leq 0.40 \text{ dl/g}$